

10/618,693

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

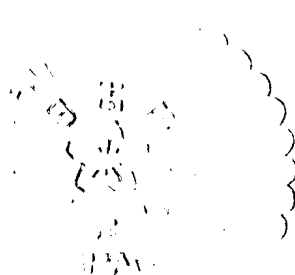
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 8月26日
Date of Application:

出願番号 特願2002-245644
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-245644]

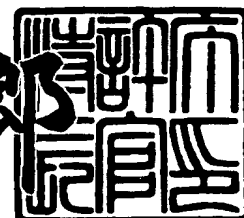
出願人 東ソー株式会社
Applicant(s):



2003年 7月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3055846

【書類名】 特許願

【整理番号】 PA211-0847

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/18

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県新南陽市政所 4 丁目 5 - 5

 【氏名】 木曾 浩之

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市大字徳山 4 1 2 0 番地 - 9 0 6 号

 【氏名】 徳本 勝美

【発明者】

 【住所又は居所】 山口県徳山市四熊井谷 2 1 6 - 5

 【氏名】 玉野 豊

【特許出願人】

 【識別番号】 000003300

 【氏名又は名称】 東ソー株式会社

 【代表者】 土屋 隆

 【電話番号】 (03)5427-5134

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 003610

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

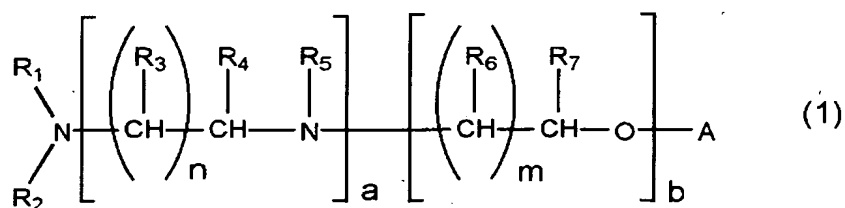
【発明の名称】 硬質ポリウレタンフォーム製造用触媒及びそれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルキルエーテル基及び／又はアリールエーテル基を分子中に有するアミン化合物からなる硬質ポリウレタン製造用触媒。

【請求項 2】 アルキルエーテル基及び／又はアリールエーテル基を分子中に有するアミン化合物が、下記一般式 (1)

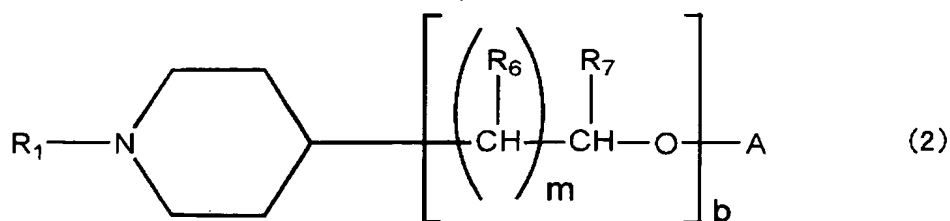
【化 1】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は各々独立して、水素原子、炭素数 1～16 のアルキル基、炭素数 1～16 のアリール基、炭素数 1～6 のジメチルアミノアルキル基、又は炭素数 1～16 のアルコキシアルキル基を表し、 A は炭素数 1～16 のアルキル基、炭素数 1～16 のアリール基を表し、 n は 1～11 の整数、 m は 1～11 の整数を表し、 a は 0～10 の整数、 b は 1～10 の整数を表す。ただし、 R_5 と R_1 又は R_2 とが結合して 5～7 員環を形成しても良い。)

で示されるアミン化合物、下記一般式 (2)

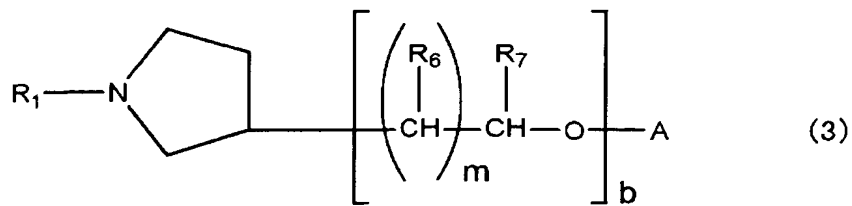
【化 2】



(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、下記一般式 (3)

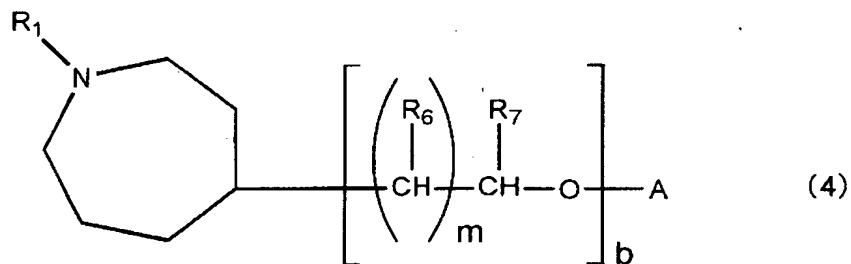
【化 3】



(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、下記一般式 (4)

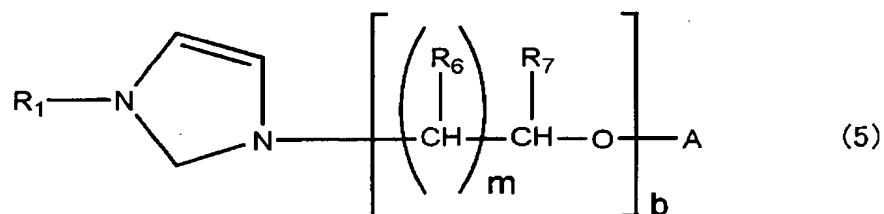
【化 4】



(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、下記一般式 (5)

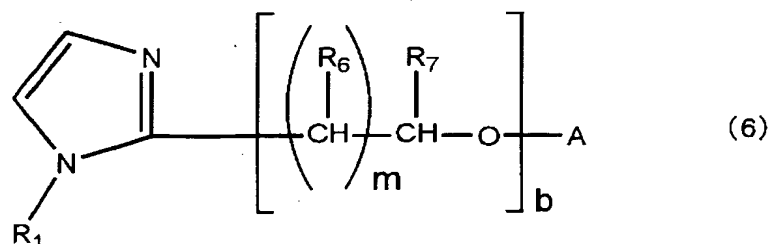
【化 5】



(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、下記一般式 (6)

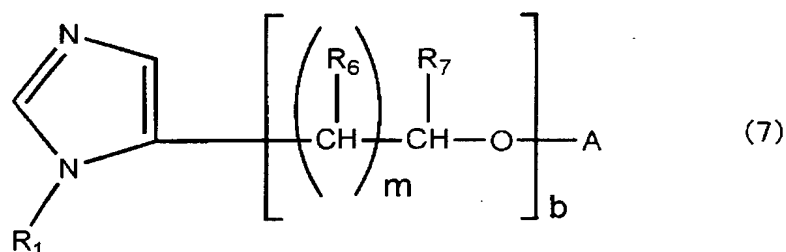
【化 6】



(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、下記一般式 (7)

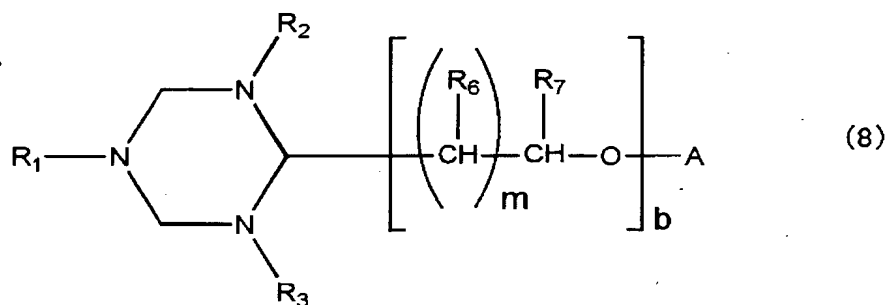
【化 7】



(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、及び下記一般式 (8)

【化 8】



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬質ポリウレタン製造用触媒。

【請求項 3】 一般式 (1) ～一般式 (8) で示されるアミン化合物において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^7$ が、各々独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアリール基、炭素数 1 ～ 6 のジメチルアミノアルキル基、又は炭素数

1～10のアルコキシアルキル基を表し、 n は1～11の整数、 m は1～11の整数を表し、 a は0～5の整数、 b は1～5の整数を表す（ただし、 R_5 と R_1 又は R_2 とが結合して5～7員環を形成しても良い）ことを特徴とする請求項2に記載の硬質ポリウレタン製造用触媒。

【請求項4】 一般式（1）～一般式（8）で示されるアミン化合物において、 R^1 ～ R^7 が、各々独立して、水素原子、メチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシイソプロピル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシイソプロピル基、プロポキシエチル基、プロポキシプロピル基、プロポキシイソプロピル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、ブトキシイソプロピル基で示されることを特徴とする請求項2又は請求項3に記載の硬質ポリウレタン製造用触媒。

【請求項5】 一般式（1）～一般式（8）で示されるアミン化合物において、 A が、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、フェニル基又はベンジル基であることを特徴とする請求項2乃至請求項4のいずれかに記載の硬質ポリウレタン製造用触媒。

【請求項6】 ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、請求項1乃至請求項5のいずれかに記載の硬質ポリウレタン製造用触媒を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項7】 発泡剤として、水、低沸点炭化水素及びフロン化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上を使用することを特徴とする請求項6に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項8】 低沸点炭化水素が、 n -ブタン、 i -ブタン、 n -ペンタン、 i -ペンタン、シクロペンタン及び n -ヘキサンからなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項7に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項9】 フロン化合物が、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン（HFC-141b）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-

245fa)、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン (HFC-365mf c) 及び1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン (HFC-134a) からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項7に記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項10】 アミン触媒の使用量が、ポリオール100重量部に対して0.01～20重量部であることを特徴とする請求項6乃至請求項9のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項11】 助剤として整泡剤を用いることを特徴とする請求項6乃至請求項10のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項12】 助剤として架橋剤及び／又は鎖延長剤を使用することを特徴とする請求項6乃至請求項11のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項13】 助剤として難燃剤を使用することを特徴とする請求項6乃至請求項12のいずれかに記載の硬質ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬質ポリウレタン製造用触媒及びそれを用いた硬質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。さらに詳しくは、アルキルエーテル基及び／又はアリールエーテル基を分子内に有するアミン化合物からなる硬質ポリウレタン製造用触媒、並びにその触媒を用いた、フォームの流動性、接着強度、寸法安定性及び成形性に極めて優れた硬質ポリウレタンフォームの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリウレタンフォームは、自動車用シートクッション、マットレス、家具等に用いられる軟質フォームや、自動車インストルメントパネル、ヘッドレスト、アームレスト等に用いられる半硬質フォーム、電気冷蔵庫、建材等に用いられる硬質フォームとして広く使用されている。

【0003】

近年、硬質ポリウレタンフォームの製造においては、コスト削減や省エネルギーの観点から、フォームの流動性及び接着強度の向上が強く要求されている。ポリウレタンフォームの形成反応は、主にポリオールとイソシアネートの反応によるウレタン基形成反応（樹脂化反応）とイソシアネートと水との反応によるウレア基形成及び炭酸ガス発生反応（泡化反応）の2つの反応からなり、触媒は、これらの反応速度だけでなく、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性及び物性等に大きな影響を及ぼす。

【0004】

ポリウレタン製造用の触媒としては、これまで有機金属触媒や3級アミン触媒が用いられており、3級アミン触媒がポリウレタン製造用の優れた触媒となることは既に広く知られている。3級アミン化合物の中で、工業的に利用されているポリウレタン製造用触媒としては、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン等の化合物が例示できる（特開平1-168717号公報等参照）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、水を発泡剤として用いた場合、水とイソシアネートとの反応により生成する結晶性の高いウレア結合の増加のため、フォームの表面が脆くなり、接着強度の低下、フライアビリティ性が大きくなったり、フォームの流動性及び寸法安定性が著しく悪化する等の問題があった。このため、前記した3級アミン触媒を用いると、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に劣る問題があり、これらを改善することが強く望まれていた。

【0006】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性を改善した硬質ポリウレタンフォームの製造方法、及びそれに用いる硬質ポリウレタン製造用触媒を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記問題を解決するために鋭意検討を行った結果、アルキルエーテル基及び／又はアリールエーテル基を分子内に有するアミン化合物からなる硬質ポリウレタン製造用触媒を用いることにより、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームが得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明は、アルキルエーテル基及び／又はアリールエーテル基を分子中に有するアミン化合物からなる硬質ポリウレタン製造用触媒、並びにポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、上記硬質ポリウレタン製造用触媒を使用することを特徴とする硬質ポリウレタンフォームの製造方法である。

【0009】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0010】

本発明において、硬質ポリウレタンフォームとは、Gunter Oertel 著、「Polyurethane Handbook」（1985年版）Hanser Publishers 社（ドイツ）、p. 234～313や、岩田敬治著、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（1987年初版）日刊工業新聞社、p. 224～283に記載の、高度に架橋されたクローズドセル構造を有し、可逆変形不可能なフォームをいう。硬質ウレタンフォームの物性は、特に限定されるものではないが、一般的には、密度が $10 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ 、圧縮強度が $50 \sim 1000 \text{ kPa}$ の範囲である。

【0011】

本発明におけるアミン触媒は、アルキルエーテル基及び／又はアリールエーテル基を分子中に有するアミン化合物からなるアミン触媒である。

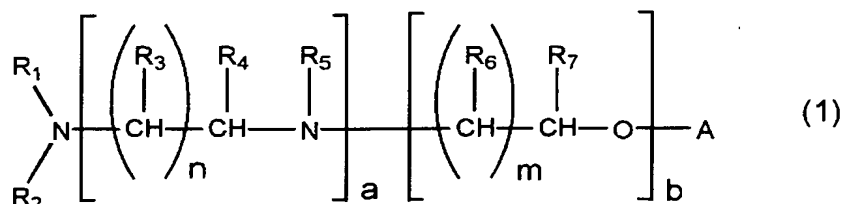
【0012】

本発明の硬質ポリウレタン製造用触媒としては、アルキルエーテル基及び／又

はアリールエーテル基を分子中に有するアミン化合物であれば、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式 (1)

【0013】

【化9】

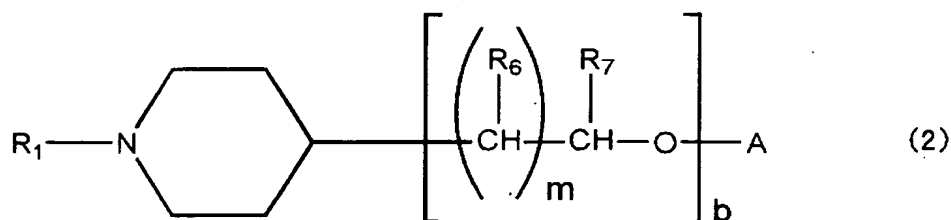


(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は各々独立して、水素原子、炭素数1～16のアルキル基、炭素数1～16のアリール基、炭素数1～6のジメチルアミノアルキル基、又は炭素数1～16のアルコキシアルキル基を表し、 A は炭素数1～16のアルキル基、炭素数1～16のアリール基を表し、 n は1～11の整数、 m は1～11の整数を表し、 a は0～10の整数、 b は1～10の整数を表す。ただし、 R_5 と R_1 又は R_2 とが結合して5～7員環を形成しても良い。)

で示されるアミン化合物、下記一般式 (2)

【0014】

【化10】

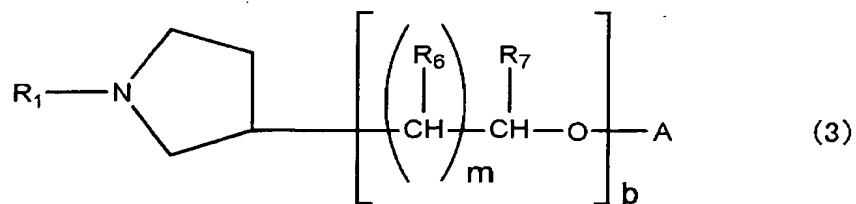


(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、下記一般式 (3)

【0015】

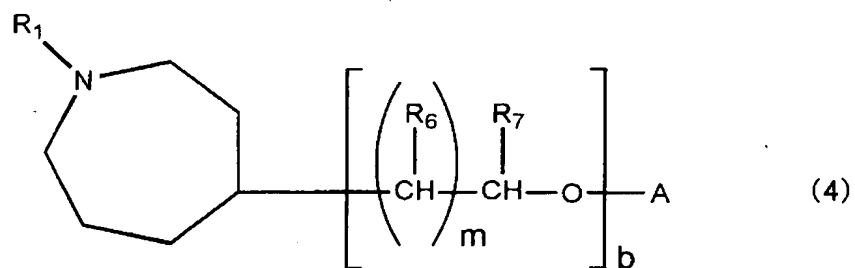
【化 1 1】



(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)
 で示されるアミン化合物、下記一般式 (4)

【0016】

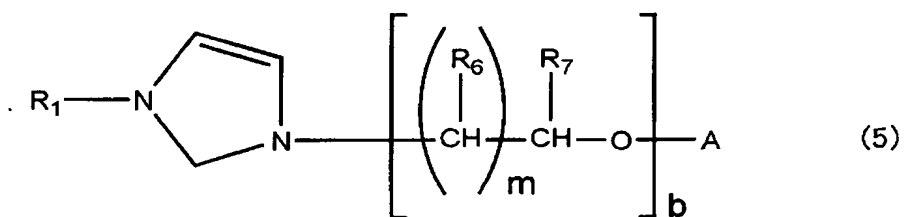
【化 1 2】



(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)
 で示されるアミン化合物、下記一般式 (5)

【0017】

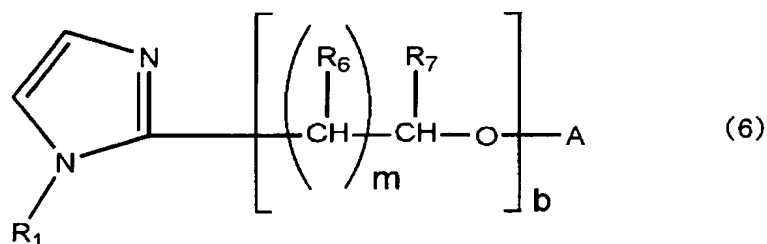
【化 1 3】



(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)
 で示されるアミン化合物、下記一般式 (6)

【0018】

【化14】

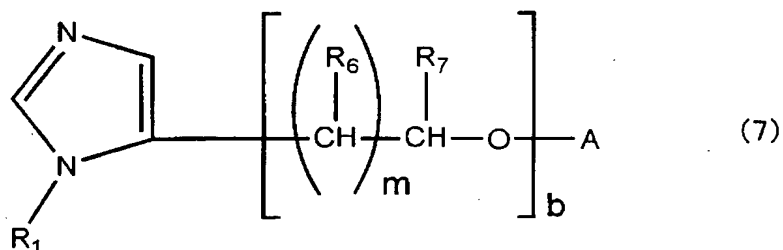


(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、下記一般式(7)

【0019】

【化15】

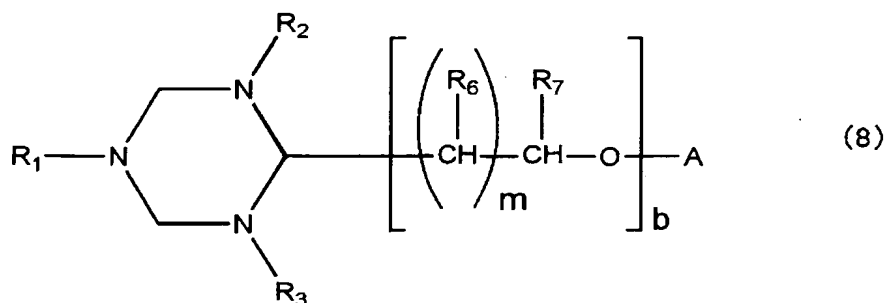


(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、及び下記一般式(8)

【0020】

【化16】



(式中、 $R_1 \sim R_3$ 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の、アルキルエーテル基及び／又はアリールエーテル基を分子中に有するアミン化合物が好適な化合物として挙げられる。

【0021】

これらのうち、本発明の硬質ポリウレタン製造用触媒としては、上記一般式（1）～一般式（8）で示されるアミン化合物において、置換基 $R^1 \sim R^7$ が、各々独立して、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 1～10 のアリール基、炭素数 1～6 のジメチルアミノアルキル基、又は炭素数 1～10 のアルコキシアルキル基を表し、 n が 1～11 の整数、 m が 1～11 の整数を表し、 a が 0～5 の整数、 b が 1～5 の整数を表す（ただし、 R_5 と R_1 又は R_2 とが結合して 5～7 員環を形成しても良い）アミン化合物が好ましい。

【0022】

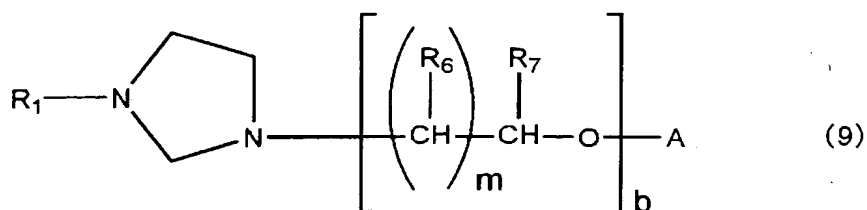
上記一般式（1）～一般式（8）で示されるアミン化合物の置換基 $R_1 \sim R_7$ としては、各々独立して、水素、メチル基、ジメチルアミノエチル基、ジメチルアミノプロピル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシイソプロピル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシイソプロピル基、プロポキシエチル基、プロポキシプロピル基、プロポキシイソプロピル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、又はブトキシイソプロピル基が好ましい（ただし、 R_5 と R_1 又は R_2 とが結合して 5～7 員環を形成しても良い）。また、置換基 A としては、接着強度が高く寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームを得るためには、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、ヘキシル基、フェニル基、又はベンジル基が好ましく、メチル基、エチル基が特に好ましい。

【0023】

上記一般式（1）で示されるアミン化合物において、 R_5 と R_1 又は R_2 とが結合して 5～7 員環を形成したアミン化合物としては、下記一般式（9）

【0024】

【化17】

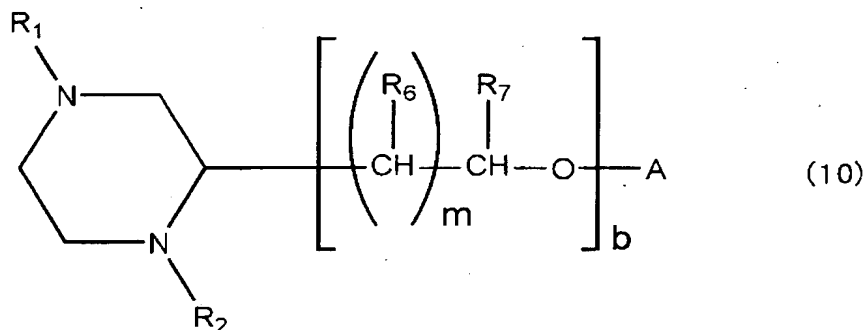


(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、下記一般式(10)

【0025】

【化18】

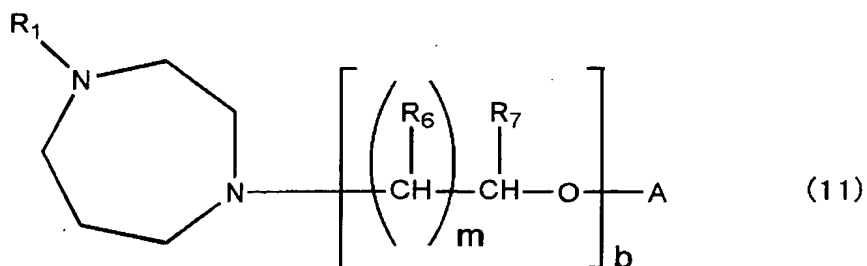


(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物、下記一般式(11)

【0026】

【化19】



(式中、 R_1 、 R_6 、 R_7 、 A 、 m 及び b は上記定義に同じ。)

で示されるアミン化合物等が例示される。

【0027】

本発明において、硬質ポリウレタン製造用触媒としては、前記したアミン化合物に該当するものであれば特に限定するものではないが、具体的には、N，N－ジメチルアミノエチルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエチルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノプロピルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノプロピルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノブチルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノブチルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノペンチルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノペンチルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノヘキシルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノヘキシルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノヘプチルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノヘプチルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノオクチルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノオクチルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノノニルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノノニルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノデシルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノデシルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエトキシエチルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエトキシエチルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエトキシイソプロピルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエトキシイソプロピルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエトキシエトキシエチルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエトキシエトキシエチルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエトキシエトキシイソプロピルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエトキシエトキシイソプロピルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエチル－N’－メチルアミノエトキシメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエチル－N’－メチルアミノエトキシエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエチル－N’－メチルアミノイソプロピルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノエチル－N’－メチルアミノイソプロピルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノプロピル－N’－メチルアミノエチルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノプロピル－N’－メチルアミノエチルエチルエーテル、N，N－ジメチルアミノプロピル－N’－メチルアミノイソプロピルメチルエーテル、N，N－ジメチルアミノプロピル－N’－メチルアミノイソプロピルエチルエーテル、

N, N, N' -トリメチル-N' -メトキシエチルビスアミノエチルエーテル、
N, N, N' -トリメチル-N' -エトキシエチルビスアミノエチルエーテル、
N, N, N' -トリメチル-N' -メトキシイソプロピルビスアミノエチルエー
テル、N, N, N' -トリメチル-N' -エトキシイソプロピルビスアミノエチ
ルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノエチル-N"
-メチルアミノエチルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -
メチルアミノエチル-N" -メチルアミノエチルエチルエーテル、N, N-ジメ
チルアミノエチル-N' -メチルアミノエチル-N" -メチルアミノイソプロピ
ルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノエチル
-N" -メチルアミノイソプロピルエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエ
チル-N' -メチルアミノエチル-N" -メチルアミノエチル-N" ' -メチル
アミノエチルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルア
ミノエチル-N" -メチルアミノエチル-N" ' -メチルアミノエチルエチルエ
ーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノエチル-N" -メ
チルアミノエチル-N" ' -メチルアミノイソプロピルメチルエーテル、N, N
-ジメチルアミノエチル-N' -メチルアミノエチル-N" -メチルアミノエチ
ル-N" ' -メチルアミノイソプロピルエチルエーテル、N, N-ビス (3-ジ
メチルアミノプロピル) -N-イソプロピルメチルエーテル、N, N-ビス (3
-ジメチルアミノプロピル) -N-イソプロピルエチルエーテル、N- (2-メ
トキシエチル) -N' -メチルピペラジン、N- (2-エトキシエチル) -N'
-メチルピペラジン、5-ジメチルアミノ-3-メチル-1-ペンチルメチルエ
ーテル、5-ジメチルアミノ-3-メチル-1-ペンチルエチルエーテル、1-
(2'-メトキシエチル) イミダゾール、1- (2'-エトキシエチル) イミダ
ゾール、1- (2'-メトキシエチル) -2-メチルイミダゾール、1- (2'
-エトキシエチル) -2-メチルイミダゾール、1- (2'-メトキシプロピル
) -2-メチルイミダゾール、1- (2'-エトキシプロピル) -2-メチルイ
ミダゾール等が挙げられる。

【0028】

これらのアミン化合物のうち、触媒活性が高いことから、N, N-ジメチルア

ミノエチルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチルエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノプロピルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノプロピルエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノブチルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノブチルエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノペンチルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノペンチルエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノヘキシルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノヘキシルエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエトキシエチルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエトキシエチルエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエチルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエチルエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノプロピル-N'-メチルアミノエチルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノプロピル-N'-メチルアミノエチルエチルエーテル、N, N, N'-トリメチル-N'-メトキシエチルビスアミノエチルエーテル、N, N, N'-トリメチル-N'-エトキシエチルビスアミノエチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエチル-N''-メチルアミノイソプロピルメチルエーテル、N, N-ジメチルアミノエチル-N'-メチルアミノエチル-N''-メチルアミノイソプロピルエチルエーテル、N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロピルメチルエーテル、N, N-ビス(3-ジメチルアミノプロピル)-N-イソプロピルエチルエーテル、N-(2-メトキシエチル)-N'-メチルピペラジン、N-(2-エトキシエチル)-N'-メチルピペラジン、5-ジメチルアミノ-3-メチル-1-ペンチルメチルエーテル、5-ジメチルアミノ-3-メチル-1-ペンチルエチルエーテルが特に好ましい。

【0029】

本発明の硬質ポリウレタン製造用触媒として用いられる上記一般式(1)～一般式(8)で示されるアミン化合物は、文献既知の方法にて容易に製造できる。例えば、ジアルキルアミノアルコールのエーテル化やハロゲン基を含有したアルキルエーテルとジアルキルアミンとの反応による方法が挙げられる。

【0030】

本発明の硬質ポリウレタン製造用触媒は、ポリオールとポリイソシアネートを

、アミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として使用される。

【0031】

本発明の方法においてアミン触媒の使用量は、使用されるポリオール100重量部に対し、通常0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部の範囲である。0.01重量部より少ないとフォームの成形性及び接着強度が悪化し、寸法安定性が悪くなる場合がある。一方、20重量部を超えると、触媒を増やした効果が得られないだけでなく、フォームの流動性が悪化する場合がある。

【0032】

本発明のポリウレタンの製造方法に使用されるアミン触媒は、前記した本発明の硬質ポリウレタン製造用触媒であるが、それ以外にも本発明を逸脱しない範囲で他の触媒を併用して用いることができる。他の触媒としては、例えば、従来公知の有機金属触媒、カルボン酸金属塩、第3級アミン類や第4級アンモニウム塩類等を挙げることができる。

【0033】

有機金属触媒としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、例えば、スタナスジアセテート、スタナスジオクトエート、スタナスジオレエート、スタナスジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジラウレート、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。

【0034】

カルボン酸金属塩としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、例えば、カルボン酸のアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩が挙げられる。カルボン酸としては、特に限定するものではないが、例えば、酢酸、プロピオン酸、2-エチルヘキサン酸、アジピン酸等の脂肪族モノ及びジカルボン酸類、安息香酸、フタル酸等の芳香族モノ及びジカルボン酸類等が挙げられる。また、カルボン酸塩を形成すべき金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属が好適な

例として挙げられる。

【0035】

第3級アミン類としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、例えば、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジエチレントリアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチル(3-アミノプロピル)エチレンジアミン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルジプロピレントリアミン、N, N, N', N'-テトラメチルグアニジン、1, 3, 5-トリス(N, N-ジメチルアミノプロピル)ヘキサヒドロS-トリアジン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジメチルピペラジン、ジメチルシクロヘキシルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、1-メチルイミダゾール、1, 2-ジメチルイミダゾール、1-イソブチル-2-メチルイミダゾール、1-ジメチルアミノプロピルイミダゾール等の第3級アミン化合物類が挙げられる。

【0036】

第4級アンモニウム塩類としては、従来公知のものであればよく、特に限定するものではないが、例えば、テトラメチルアンモニウムクロライド等のテトラアルキルアンモニウムハロゲン化物、水酸化テトラメチルアンモニウム塩等のテトラアルキルアンモニウム水酸化物、テトラメチルアンモニウム2-エチルヘキサン酸塩、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムギ酸塩、2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム2-エチルヘキサン酸塩等のテトラアルキルアンモニウム有機酸塩類が挙げられる。

【0037】

本発明のアミン触媒は、前述したように単独で又は他の触媒と混合して使用することができるが、混合調整にあたっては、必要ならば、ジプロピレングリコール、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール又は水等の溶媒が使用できる。溶媒の量は、特に限定するものではないが、好ましくは触媒の全量に対して3

重量倍以下である。3重量倍を超えると、フォームの物性に影響を及ぼし、経済上の理由から好ましくない。このように調整された触媒は、ポリオールに添加して使用しても良いし、種々のアミン触媒を別々にポリオールに添加しても良く、特に限定されるものではない。

【0038】

本発明の方法において、使用されるポリオールとしては、例えば、従来公知のポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリマーポリオール、更には含リンポリオールやハロゲン含有ポリオール等の難燃ポリオール等が挙げられる。これらのポリオールは単独で使用することもできるし、適宜混合して併用することもできる。

【0039】

本発明の方法において、使用されるポリエーテルポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、シュクロース等の多価アルコール類、エチレンジアミン、トルエンジアミン、ジフェニルメタン-4,4'-ジアミン等の芳香族アミン化合物類及びジエタノールアミン等のようなアルカノールアミン類等のような少なくとも2個以上の活性水素基を有する化合物を出発原料として、これにエチレンオキシドやプロピレンオキシドに代表されるアルキレンオキサイドの付加反応により、例えば、Gunter Oertel 著、「Polyurethane Handbook」(1985年版) Hanser Publishers 社(ドイツ)、p. 42~53に記載の方法によって製造されたものが挙げられる。

【0040】

本発明の方法において、使用されるポリエステルポリオールとしては、例えば、二塩基酸とグリコールの反応から得られるものや、岩田敬治著、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」(1987年初版)日刊工業新聞社、p. 117に記載されているようなナイロン製造時の廃物、トリメチロールプロパン、ペンタエリストールの廃物、フタル酸系ポリエステルの廃物、廃品を処理し誘導したポリエステルポリオール等が挙げられる。

【0041】

本発明の方法において、使用されるポリマーポリオールとしては、例えば、前記ポリエーテルポリオールとエチレン性不飽和単量体例えばブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等をラジカル重合触媒の存在下に反応させた重合体ポリオールが挙げられる。

【0042】

本発明の方法において、使用される難燃ポリオールとしては、例えば、リン酸化合物にアルキレンオキシドを付加して得られる含リンポリオール、エピクロロヒドリンやトリクロロブチレンオキシドを開環重合して得られる含ハロゲンポリオール、フェノールポリオール等が挙げられる。

【0043】

本発明の方法においては、平均水酸基価は100～800mg KOH/gのポリオールが好ましく、さらに200～700分子量mg KOH/gのポリオールが、特に好適に使用される。

【0044】

本発明に使用されるポリイソシアネートは、従来公知のものであればよく特に限定するものではないが、例えば、トルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ナフチレンジイシシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート類、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート類、ジシクロヘキシルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネート類及びこれらの混合体等が挙げられる。これらのうち好ましくはTDIとその誘導体、又はMDIとその誘導体であり、これらは混合して使用しても差し支えない。

【0045】

TDIとその誘導体としては、2,4-TDIと2,6-TDIの混合物又はTDIの末端イソシアネートプレポリマー誘導体を挙げることができる。MDIとその誘導体としては、MDIとその重合体のポリフェニルポリメチレンジイソシアネートの混合体、及び／又は末端イソシアネート基をもつジフェニルメタンジイソシアネート誘導体を挙げることができる。

【0046】

これらポリイソシアネートとポリオールとの混合割合としては、特に限定されるものではないが、イソシアネートインデックス（イソシアネート基／イソシアネート基と反応しうる活性水素基）で表すと、一般に60～400の範囲が好ましい。

【0047】

本発明の方法に用いられる発泡剤としては、水、低沸点炭化水素、及びフロン化合物からなる群より選ばれる一種又は二種以上を使用することが好ましい。

【0048】

低沸点炭化水素としては、例えば、プロパン、*n*-ブタン、*i*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、シクロペンタン、*n*-ヘキサン、フロン化合物としては、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン（HCFC-141b）、1-クロロ-1, 1-ジフルオロエタン（HCFC-142b）、クロロジフルオロメタン（HCFC-22）等のHCFC類、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘプタフルオロプロパン（HFC-227ea）等のHFC類、1, 1, 1-トリフルオロエチルジフルオロメチルエーテル（HFE-245mf）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルメチルエーテル（HFE-254pc）、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-1, 1-トリフルオロエチルエーテル（HFE-347pcf）等のHFE類等が挙げられる。これらのうち、*n*-ブタン、*i*-ブタン、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、シクロペンタン、*n*-ヘキサン、フロン化合物としては、1, 1-ジクロロ-1-フルオロエタン（HCFC-141b）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン（HFC-245fa）、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロブタン（HFC-365mfc）、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン（HFC-134a）が好ましい。

【0049】

発泡剤の使用量は、所望の密度やフォーム物性に応じて決定されるが、具体的

には、得られるフォーム密度が、通常 $10 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $20 \sim 100 \text{ kg/m}^3$ となるように選択される。

【0050】

本発明の方法において、必要であれば、上記以外の他の助剤を使用することができる。他の助剤としては、整泡剤、架橋剤、鎖延長剤、難燃剤等が例示される。

【0051】

本発明の方法において、必要であれば、整泡剤として界面活性剤を用いることができる。使用される界面活性剤としては、例えば、従来公知の有機シリコーン系界面活性剤が挙げられ、具体的には、有機シロキサンーポリオキシアルキレン共重合体、シリコーン－グリース共重合体等の非イオン系界面活性剤、又はこれらの混合物等が例示される。それらの使用量は、ポリオール 100 重量部に対して通常 0.1～10 重量部である。

【0052】

本発明の方法において、必要であれば、架橋剤又は鎖延長剤を用いることができる。架橋剤又は鎖延長剤としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、グリセリン等の低分子量の多価アルコール類、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の低分子量のアミンポリオール類、又はエチレンジアミン、キシリレンジアミン、メチレンビスオルソクロルアニリン等ポリアミン類を挙げることができる。

【0053】

本発明の方法において、必要であれば、難燃剤を用いることができる。使用される難燃剤としては、例えば、リン酸とアルキレンオキシドとの付加反応によって得られるプロポキシル化リン酸、プロポキシル化ジブチルピロリン酸等の含リンポリオールの様な反応型難燃剤、トリクレジルホスフェート等の第3リン酸エステル類、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(クロロプロピル)ホスフェート等のハロゲン含有第3リン酸エステル類、ジブロモプロパノール、ジブロモネオペンチルグリコール、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン含有有機化合物類、酸化アンチモン、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、リ

ン酸アルミニウム等の無機化合物等が挙げられる。その量は特に限定されるものではなく、要求される難燃性に応じて異なるが、ポリオール 100 重量部に対して通常 4～20 重量部である。

【0054】

本発明においては、さらに必要に応じて、着色剤や、老化防止剤、その他従来公知の添加剤等も使用できる。これらの添加剤の種類、添加量は、使用される添加剤の通常の使用範囲でよい。

【0055】

本発明の方法は、前記原料を混合した混合液を急激に混合、攪拌した後、適当な容器又はモールドに注入して発泡成型することにより行われる。混合、攪拌は一般的な攪拌機や専用のポリウレタン発泡機を使用して実施すれば良い。ポリウレタン発泡機としては高圧、低圧及びスプレー式の機器が使用できる。

【0056】

本発明の方法により、製造される製品は種々の用途に使用できる。例えば、冷凍庫、冷蔵庫、断熱建材等が挙げられる。

【0057】

【実施例】

以下、本発明を実施例、比較例に基づいて説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0058】

なお、以下の実施例、比較例において、各測定項目の測定方法は以下の通りである。

【0059】

・反応性の測定項目

クリームタイム：フォームが上昇開始する時間を目視にて測定

ゲルタイム：反応が進行し液状物質より、樹脂状物質に変わる時間を測定

タックフリータイム：フォーム表面のべとつきがなくなった時間を測定

ライズタイム：フォームの上昇が停止する時間を目視にて測定。

【0060】

・フォームの流動性

1 0 0 × 2 5 × 3 . 0 c m のアルミニウム製モールドに混合液を一定量注入し、生成したフォームの長さ (c m) を測定した。フォームの長さが長いほど流動性に優れる。

【 0 0 6 1 】

・フォームのコア密度

5 0 × 5 0 × 4 . 5 c m のアルミニウム製モールドを用いてフリー発泡を行い、生成したフォームの中心部を 2 0 × 2 0 × 3 c m の寸法にカットし、寸法、重量を正確に測定してコア密度を算出した。

【 0 0 6 2 】

・フォームの接着強度

2 5 × 2 5 × 8 . 0 c m のアルミニウム製モールドの上面に 5 × 5 c m の亜鉛引き鉄板をセットして発泡させた。発泡 1 時間後、セットした鉄板の 9 0 度剥離強度を測定し、フォームの接着強度とした。

【 0 0 6 3 】

・フォームの寸法安定性

5 0 × 5 0 × 4 . 5 c m のアルミニウム製モールドで発泡したフォームを - 3 0 ° C × 4 8 時間の条件下、厚み方向の変化率を測定した。

【 0 0 6 4 】

実施例 1 ～実施例 4 及び比較例 1 ～比較例 3

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 1 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 4 7 . 1 g を 3 0 0 m l ポリエチレンカップに取り、表 1 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 9 0 秒となる量を添加し、1 0 ° C に温度調整した。別容器で 1 0 ° C に温度調整したポリイソシアネート液 (M R - 2 0 0) をイソシアネートインデックス [イソシアネート基 / O H 基 (モル比) × 1 0 0)] が 1 1 0 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 6 5 0 0 r p m で 5 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を 4 0 ° C に温度調節した 2 リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて 4 0 ° C に温度調節した

モールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表2に示す。

【0065】

【表1】

			実施例				比較例		
			1	2	3	4	1	2	3
配合(重量部)	プレミックスA	ポリオール ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100
		HFC-245fa	30	30	30	30	30	30	30
		水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		整泡剤 ²⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	アミン触媒	触媒A ³⁾	6.0						
		触媒B ⁴⁾		6.8					
		触媒C ⁵⁾			3.4				
		触媒D ⁶⁾				8.5			
		触媒E ⁷⁾					2.9		
		触媒F ⁸⁾						2.1	
		触媒G ⁹⁾							2.8
	イソシアネート INDEX ¹⁰⁾		110	110	110	110	110	110	110

1) 旭硝子(株)製シュクロース/芳香族アミン系ポリエーテルポリオール

(OH価=440mgKOH/g)

2) 日本ユニカー(株)製シリコン系界面活性剤

(商品名:SZ-1627)

3) N, N-ジメチルアミノエチルメチルエーテル

(N, N-ジメチルアミノエタノールによる化メチルを反応させて得られた調製品)

4) N, N-ジメチルアミノエチルエチルエーテル

(N, N-ジメチルアミノエタノールに臭化エチルを反応させて得られた調製品)

5) N, N-ジメチルアミノヘキシルメチルエーテル

(N, N-ジメチルアミノヘキサノールによる化メチルを反応させて得られた調製品)

6) N-(2-メトキシエチル)-N'-メチルピペラジン

(N-(2-ヒドロキシエチル)-N'-メチルピペラジンによる化メチルを反応させて得られた調製品)

7) トリエチレンジアミン 33重量%エチレングリコール溶液

(東ソー(株)製TEDA-L33)

8) N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン

(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)

9) N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン

(Aldrich社製)

10) 日本ポリウレタン(株)製クルードMDI(MR-200)

INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 2】

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
反応性(秒)							
クリームタイム	23	22	20	21	25	20	20
ゲルタイム	91	90	90	91	90	90	91
タックフリータイム	151	146	135	148	129	130	127
ライズタイム	158	155	148	155	143	142	140
フォーム物性							
流動性 (cm)	83	82	80	81	72	76	76
コア密度 (kg/m ³)	27.3	27.3	27.4	27.6	28.6	27.4	27.5
接着強度 (kgf/cm ²)	1.14	1.18	1.25	0.96	0.45	0.51	0.48
寸法安定性 (%)	-1.2	-1.1	-1.0	-1.5	-3.5	-5.2	-5.6

表 2 から明らかなように、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、流動性、接着強度及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができる。

【0066】

すなわち、実施例 1～実施例 4 は、本発明の触媒を使用して、硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができている。

【0067】

これに対し、比較例 1～比較例 3 は、アルキルエーテル基又はアリールエーテル基を分子中に持たない 3 級アミン触媒の例であるが、流動性、接着強度及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0068】

実施例 5～実施例 8 及び比較例 4～比較例 6

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 3 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 47.1 g を 300 ml ポリエチレンカップに取り、表 3 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 90 秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で 20℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス [イソシアネート基 / OH

基（モル比）×100）] が110となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500rpmで5秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表4に示す。

【0069】

【表 3】

			実施例				比較例		
			5	6	7	8	4	5	6
配合（重量部）	ブレミックス A	ポリオール ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100
		HFC-365mfc	30	30	30	30	30	30	30
		水	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		整泡剤 ²⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	アミン触媒	触媒A ³⁾	3.9						
		触媒B ⁴⁾		4.3					
		触媒C ⁵⁾			2.2				
		触媒D ⁶⁾				5.4			
		触媒E ⁷⁾					1.9		
		触媒F ⁸⁾						1.4	
		触媒G ⁹⁾							1.8
	イソシアネート INDEX ¹⁰⁾		110	110	110	110	110	110	110

1) 旭硝子(株)製シュクロース／芳香族アミン系ポリエーテルポリオール
(OH価＝440mgKOH/g)

2) 日本ユニカー(株)製シリコン系界面活性剤
(商品名: SZ-1627)

3) N, N-ジメチルアミノエチルメチルエーテル
(N, N-ジメチルアミノエタノールによる化メチルを反応させて得られた調製品)

4) N, N-ジメチルアミノエチルエチルエーテル
(N, N-ジメチルアミノエタノールに臭化エチルを反応させて得られた調製品)

5) N, N-ジメチルアミノヘキシルメチルエーテル
(N, N-ジメチルアミノヘキサノールによる化メチルを反応させて得られた調製品)

6) N-(2-メトキシエチル)-N'-メチルピペラジン
(N-(2-ヒドロキシエチル)-N'-メチルピペラジンによる化メチルを反応させて得られた調製品)

7) トリエチレンジアミン 33重量%エチレングリコール溶液
(東ソー(株)製TEDA-L33)

8) N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン
(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)

9) N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン
(Aldrich社製)

10) 日本ポリウレタン(株)製クルードMDI(MR-200)
INDEX＝(NCO基モル数／OH基モル数)×100

【表 4】

	実施例				比較例		
	5	6	7	8	4	5	6
反応性(秒)							
クリームタイム	25	24	21	23	30	24	25
ゲルタイム	90	90	89	90	90	90	91
タックフリータイム	155	150	141	153	136	137	133
ライズタイム	162	159	152	164	150	148	146
フォーム物性							
流動性 (cm)	81	81	80	80	72	75	76
コア密度 (kg/m ³)	28.3	28.4	28.5	28.7	29.7	28.5	28.6
接着強度 (kgf/cm ²)	1.38	1.43	1.50	1.18	0.67	0.76	0.72
寸法安定性 (%)	-1.1	-1.1	-0.8	-1.4	-2.7	-4.3	-4.4

表 4 から明らかなように、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、流動性、接着強度及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができる。

【0070】

すなわち、実施例 5～実施例 8 は、本発明の触媒を使用して、硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができている。

【0071】

これに対し、比較例 4～比較例 6 は、アルキルエーテル基又はアリールエーテル基を分子中に持たない 3 級アミン触媒の例であるが、流動性、接着強度及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0072】

実施例 9～実施例 12 及び比較例 7～比較例 9

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 5 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 47.1 g を 300 ml ポリエチレンカップに取り、表 5 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 90 秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で 20℃に温度調整したポリイソシアネート液 (MR-200) をイソシアネートインデックス [イソシアネート基/OH

基（モル比）×100）] が110となる量だけプレミックスAのカップの中に入れ、素早く攪拌機にて6500rpmで5秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を40℃に温度調節した2リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて40℃に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から10分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表6に示す。

【0073】

【表5】

			実施例				比較例		
			9	10	11	12	7	8	9
配合(重量部)	プレミックスA	ポリオール ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100
		シクロペンタン	15	15	15	15	15	15	15
		水	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
		整泡剤 ²⁾	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	アミン触媒	触媒A ³⁾	3.1						
		触媒B ⁴⁾		3.6					
		触媒C ⁵⁾			2.0				
		触媒D ⁶⁾				4.3			
		触媒E ⁷⁾					1.5		
		触媒F ⁸⁾						1.1	
		触媒G ⁹⁾							1.5
	イソシアネート INDEX ¹⁰⁾		110	110	110	110	110	110	110

1) 旭硝子(株)製シュクロース/芳香族アミン系ポリエーテルポリオール
(OH価=440mgKOH/g)

2) 日本ユニカー(株)製シリコン系界面活性剤
(商品名:SZ-1627)

3) N, N-ジメチルアミノエチルメチルエーテル
(N, N-ジメチルアミノエタノールによう化メチルを反応させて得られた調製品)

4) N, N-ジメチルアミノエチルエチルエーテル
(N, N-ジメチルアミノエタノールに臭化エチルを反応させて得られた調製品)

5) N, N-ジメチルアミノヘキシルメチルエーテル
(N, N-ジメチルアミノヘキサノールによう化メチルを反応させて得られた調製品)

6) N-(2-メトキシエチル)-N'-メチルピペラジン
(N-(2-ヒドロキシエチル)-N'-メチルピペラジンによう化メチルを反応させて得られた調製品)

7) トリエチレンジアミン 33重量%エチレングリコール溶液
(東ソー(株)製TEDA-L33)

8) N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン
(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)

9) N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン
(Aldrich社製)

10) 日本ポリウレタン(株)製クルードMDI(MR-200)
INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 6】

	実施例				比較例		
	9	10	11	12	7	8	9
反応性(秒)							
クリームタイム	28	27	26	25	31	26	25
ゲルタイム	91	90	90	90	90	90	90
タックフリータイム	153	148	136	150	132	132	128
ライズタイム	159	157	150	158	148	146	143
フォーム物性							
流動性 (cm)	79	78	77	78	70	72	72
コア密度 (kg/m ³)	30.4	30.5	30.5	30.8	31.9	30.5	30.6
接着強度 (kgf/cm ²)	1.66	1.72	1.81	1.43	0.94	1.07	1.01
寸法安定性 (%)	-1.1	-1.0	-0.9	-1.2	-2.2	-3.0	-3.2

表 6 から明らかなように、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、流動性、接着強度及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができている。

【0074】

すなわち、実施例 9～実施例 12 は、本発明の触媒を使用して、硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができる。

【0075】

これに対し、比較例 7～比較例 9 は、アルキルエーテル基又はアリールエーテル基を分子中に持たない 3 級アミン触媒の例であるが、流動性、接着強度及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0076】

実施例 13～実施例 16 及び比較例 10～比較例 12

ポリオール、発泡剤、整泡剤を表 7 に示した原料配合比にてプレミックス A を調合した。プレミックス A 47.1 g を 300 ml ポリエチレンカップに取り、表 7 に示した触媒を、各々の反応性が下記のゲルタイムで 90 秒となる量を添加し、20℃に温度調整した。別容器で 20℃に温度調整したポリイソシアネー

ト液 (MR-200) をイソシアネートインデックス {イソシアネート基 / OH 基 (モル比) $\times 100$ } が 110 となる量だけプレミックス A のカップの中に入れ、素早く攪拌機にて 6500 rpm で 5 秒間攪拌した。混合攪拌した混合液を 40℃ に温度調節した 2 リットルポリエチレンカップに移し発泡中の反応性を測定した。次に原料スケールをアップさせ同様な操作にて 40℃ に温度調節したモールド内に混合液を入れ、発泡成形を行った。混合液を入れた時点から 10 分後にフォームを脱型した。成型フォームからフォームの流動性、コア密度、接着強度、寸法安定性を評価した。結果を表 8 に示す。

【0077】

【表 7】

			実施例				比較例		
			13	14	15	16	10	11	12
配合（重量部）	プレミックス A	ポリオール ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100
		HCFC-141b	11	11	11	11	11	11	11
		水	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		整泡剤 ²⁾	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	アミン触媒	触媒 A ³⁾	3.3						
		触媒 B ⁴⁾		3.7					
		触媒 C ⁵⁾			1.8				
		触媒 D ⁶⁾				4.6			
		触媒 E ⁷⁾					1.6		
		触媒 F ⁸⁾						1.2	
		触媒 G ⁹⁾							1.5
	イソシアネート INDEX ¹⁰⁾		110	110	110	110	110	110	110

1) 旭硝子(株)製シュークロス／芳香族アミン系ポリエーテルポリオール
(OH価=440mgKOH/g)

2) 日本ユニカー(株)製シリコン系界面活性剤
(商品名: SZ-1627)

3) N, N-ジメチルアミノエチルメチルエーテル
(N, N-ジメチルアミノエタノールによる化メチルを反応させて得られた調製品)

4) N, N-ジメチルアミノエチルエチルエーテル
(N, N-ジメチルアミノエタノールに臭化エチルを反応させて得られた調製品)

5) N, N-ジメチルアミノヘキシルメチルエーテル
(N, N-ジメチルアミノヘキサノールによる化メチルを反応させて得られた調製品)

6) N-(2-メトキシエチル)-N'-メチルピペラジン
(N-(2-ヒドロキシエチル)-N'-メチルピペラジンによる化メチルを反応させて得られた調製品)

7) トリエチレンジアミン 33重量%エチレングリコール溶液
(東ソー(株)製TEDA-L33)

8) N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン
(東ソー(株)製TOYOCAT-MR)

9) N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン
(Aldrich社製)

10) 日本ポリウレタン(株)製クルードMDI(MR-200)
INDEX=(NCO基モル数/OH基モル数)×100

【表 8】

	実施例				比較例		
	13	14	15	16	10	11	12
反応性(秒)							
クリームタイム	25	24	22	23	29	24	25
ゲルタイム	91	90	90	90	90	90	90
タックフリータイム	156	151	148	152	146	147	143
ライズタイム	162	159	162	164	155	158	156
フォーム物性							
流動性 (cm)	84	83	82	82	73	77	77
コア密度 (kg/m ³)	26.8	26.8	26.9	27.1	28.3	27.5	27.6
接着強度 (kgf/cm ²)	1.43	1.48	1.55	1.22	0.69	0.78	0.75
寸法安定性 (%)	-1.2	-1.1	-0.9	-1.4	-2.8	-4.5	-4.4

表 8 から明らかなように、本発明のアミン化合物を触媒として使用することで、流動性、接着強度及び寸法安定性に優れたフォームを製造することができる。

【0078】

すなわち、実施例 13～実施例 16 は、本発明の触媒を使用して、硬質ポリウレタンフォームを製造した例であるが、これらはいずれも流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ウレタンフォームを得ることができている。

【0079】

これに対し、比較例 10～比較例 12 は、アルキルエーテル基又はアリールエーテル基を分子中に持たない 3 級アミン触媒の例であるが、流動性、接着強度及び寸法安定性が劣るフォームとなっている。

【0080】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、アルキルエーテル基又はアリールエーテル基を分子中に有するアミン化合物を使用することで、フォームの物性を損なうことなく、フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性に優れた硬質ポリウレタンフォームを製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フォームの流動性、接着強度及び寸法安定性を改善した硬質ポリウレタンフォームの製造方法、及びそれに用いる硬質ポリウレタン製造用触媒を提供する。

【解決手段】 ポリオールとポリイソシアネートを、アミン触媒、発泡剤、及び必要に応じて他の助剤の存在下に反応させて硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、アミン触媒として、アルキルエーテル基及び／又はアリールエーテル基を分子中に有するアミン化合物を使用する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 4 5 6 4 4
受付番号	5 0 2 0 1 2 6 2 6 0 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 8 月 2 7 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 8月26日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 4 5 6 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 3 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 2 月 2 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県新南陽市開成町 4 5 6 0 番地

氏 名

東ソー株式会社

2. 変更年月日

2 0 0 3 年 4 月 2 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市開成町 4 5 6 0 番地

氏 名

東ソー株式会社